

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-200805

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 F 6/08
16/38

識別記号

MFU
MLC

庁内整理番号

8016-4J
6904-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)9月2日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 水溶性ポリビニルアセタールの精製方法

⑯ 特 願 平1-340548

⑰ 出 願 平1(1989)12月28日

⑱ 発 明 者 正 岡 恒 博 大阪府高槻市寺谷町10番地の3
⑱ 発 明 者 坂 下 勝 章 滋賀県甲賀郡甲西町若竹町1番地の18
⑱ 発 明 者 伴 洋 太 郎 滋賀県甲賀郡水口町本丸3番地の67
⑲ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

1. 発明の名称

水溶性ポリビニルアセタールの精製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性ポリビニルアセタールを含む水溶液を加熱して、水溶性ポリビニルアセタールの濃厚水溶液層と水層とを形成し、この水層を前記ポリビニルアセタールの濃厚水溶液から分離することを特徴とする水溶性ポリビニルアセタールの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水溶性ポリビニルアセタールの精製方法に関する。

(従来の技術)

従来、セラミツク・バインダーとしては、ポリビニルアルコールやアクリル系樹脂が用いられているが、前者は硬く、脆く、後者は柔らかすぎて、共にハンドリング性に劣る。これらに対して、ポリビニルブチラール樹脂は、適度の硬さを有する

が、従来、知られているポリビニルブチラール樹脂は、多くは、ブチラール化度が50～80モル%であつて、これは、水溶性でなく、有機溶剤にのみ溶解する。

そこで、例えば、特開昭62-156112号公報には、アセタール環におけるアルキル基の平均鎖長が炭素数0.34～1.70であるポリビニルアセタール樹脂が提案されている。しかし、このように、アセタール環におけるアルキル基の鎖長が短いポリビニルアセタール樹脂は、柔軟性に欠ける。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らは、適度の柔軟性を有し、しかも、水溶性であるポリビニルブチラール樹脂を得るべく鋭意研究した結果、ポリビニルアルコールの水溶液に所定量のブチルアルデヒドを反応させて、ブチラール化度を所定の小さい範囲とすることによつて、上記のような水溶性ポリビニルブチラール樹脂を得ることができることを見出した。

一般に、水溶性樹脂の精製には、再沈法がよく

用いられる。即ち、樹脂の水溶液に樹脂の貧溶剤としての有機溶剤を加えて、イオン等の不純物を水中に溶解させ、樹脂を沈殿させて、このようにして、樹脂から不純物を分離するのである。

しかし、このような方法は、有機溶剤を用いる危険性のみならず、水／有機溶剤混合物の後処理にも問題がある。

そこで、本発明者らは、上記した問題を解決するために鋭意研究した結果、水溶性ポリビニルアセタールの水溶液から水系のままでの処理によつて、特にイオン類等の不純物を有効に除去し得る精製方法を見出して、本発明を完成したものである。

即ち、本発明は、水溶性ポリビニルアセタールの精製方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明による水溶性ポリビニルアセタールの精製方法は、水溶性ポリビニルアセタールを含む水溶液を加熱して、水溶性ポリビニルアセタールの濃厚水溶液層と水層とを形成し、この水層を前記

ポリビニルアセタールの濃厚水溶液から分離することを特徴とする。

水溶性ポリビニルブチラールは、ポリビニルアルコールを水に溶解させ、例えば、塩酸のような酸触媒の存在下に、所定量のブチルアルデヒドを反応させた後、例えば、水酸化ナトリウムのようなアルカリで中和することによつて得ることができる。

従つて、このようにして得られた水溶性ポリビニルアセタールの水溶液には、塩素イオンやナトリウムイオンが不純物として含まれる。

本発明によれば、このような水溶性ポリビニルアセタールを含む水溶液を、好ましくは攪拌しながら加熱し、水溶性ポリビニルアセタールの濃厚水溶液層(上層)と水層(下層)とに分離させ、下層となる水層を前記水溶性ポリビニルアセタールの濃厚水溶液層から抜き出して分離し、必要に応じて、このような分離操作を繰返して行なうことによつて、不純物としての塩素イオンやナトリウムイオンが除去された高純度のポリビニルア

セタールの水溶液を得ることができる。

本発明の方法は、樹脂濃度が20重量%以下のポリビニルアセタールの水溶液の精製に好適である。また、水溶液の加熱温度は、通常、50～100℃の範囲であるが、好ましくは80～100℃の範囲である。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば、特に、無機イオンを不純物として含む水溶性ポリビニルアセタールの水溶液からそれら不純物を効果的に除去することができる。特に、本発明によれば、水系で水溶性ポリビニルアセタールを製造し、水系のままでの処理によつて不純物を除去して、精製されたポリビニルアセタールの水溶液を得ることができる。

このようにして得られた不純物イオンを含まない精製ポリビニルアセタール水溶液は、例えば、電子工業において、セラミック・コンデンサー製造用のセラミック・グリーン・シートのための水性バインダーとして好適に用いることができる。

また、水性インクジェット記録紙用コーティング剤や親水性付与添加剤等に用いることができる。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明の方法を具体的に説明する。

実施例1

重合度500、ケン化度88モル%のポリビニルアルコール790重量部を純水2120重量部に加え、90℃で約2時間攪拌して、溶解させた。この後、45℃に冷却し、35重量%塩酸27重量部を加えて、35℃まで冷却した。次いで、これに純度99重量%のブチルアルデヒド62重量部を2時間かけて滴下した後、35℃で3時間反応させたところ、白濁した溶液を得た。

攪拌下にこれに10重量%水酸化ナトリウム水溶液66重量部を加え、中和した後、20℃まで冷却して、透明な溶液を得た。

この溶液5重量部をアルミニウム皿に分取し、70℃で3時間真空乾燥したところ、上記溶液は約25重量%の固形物を含んでおり、この固形物

は、その赤外線吸収スペクトルからポリビニルブチラール樹脂であることを確認した。JIS K 6728の方法によつて測定した樹脂のブチラール化度は、約10モル%であつた。

また、上記溶液中のナトリウムイオン濃度は、原子吸光装置で測定した結果、2000 ppm、イオンクロマトグラフィーで測定した塩素イオン濃度は約3000 ppmであつた。

そこで、上記溶液500重量部を純水4500重量部に加え、全体を5000重量部とし、これを攪拌しながら、95℃まで加熱したところ、不透明で粘稠な上層と透明な下層とに分離した。高温下で下層を分離し、粘稠な上層約500重量部を得た。この層は、20℃まで冷却すると、透明な溶液となつた。

この溶液中の固形物の含有量を前述したと同様にして測定したところ、23重量%であつて、この固形物は、ブチラール化度約10モル%のポリビニルブチラール樹脂であつた。また、溶液中のナトリウムイオン濃度は約200 ppm、塩素イオ

ン濃度は約310 ppmにそれぞれ低減していることが確認された。

実施例2

重合度1000、ケン化度98.5モル%のポリビニルアルコール255重量部を純水2700重量部に加え、90℃で約2時間攪拌して、溶解させた。この後、45℃に冷却し、35重量%塩酸20重量部を加えて、35℃まで冷却した。次いで、これに純度99重量%のブチルアルデヒド16重量部を2時間かけて滴下した後、35℃で3時間反応させたところ、白濁した溶液を得た。

攪拌下にこれに10重量%水酸化ナトリウム水溶液66重量部を加え、中和した後、20℃まで冷却して、透明な溶液を得た。

実施例1と同様にして、この溶液は、ブチラール化度約8モル%のポリビニルブチラール樹脂を約8重量%含んでいることが確認された。また、溶液中のナトリウムイオン濃度は約1500 ppm、塩素イオン濃度は約2200 ppmであつた。

そこで、上記溶液500重量部を純水4500

重量部に加え、全体を5000重量部とし、これを攪拌しながら、95℃まで加熱したところ、不透明で粘稠な上層と透明な下層とに分離した。高温下で下層を分離し、粘稠な上層約200重量部を得た。この層は、20℃まで冷却すると、透明な溶液となつた。

この溶液中の固形物の含有量を前述したと同様にして測定したところ、約21重量%であつて、この固形物は、ブチラール化度約8モル%のポリビニルブチラール樹脂であつた。また、溶液中のナトリウムイオン濃度は約60 ppm、塩素イオン濃度は約90 ppmにそれぞれ低減していることが確認された。

特許出願人 積水化学工業株式会社
代表者 廣田 馨